

ADHESIVE COMPOSITION

Publication number: JP58198580
Publication date: 1983-11-18
Inventor: WATANABE NORIYOSHI; HANADA SHINICHI
Applicant: MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO
Classification:
- international: C08L61/20; C08L61/00; (IPC1-7): C08L61/20; C09J3/16
- european:
Application number: JP19820082686 19820517
Priority number(s): JP19820082686 19820517

[Report a data error here](#)

Abstract of JP58198580

PURPOSE:To provide an adhesive compsn. which has improved bonding strength and water resistance, reduces evaporation of free formaldehyde and can be produced at a low cost, prepared by adding microbial bacteria as filler to an amino resin-containing adhesive. CONSTITUTION:The adhesive compsn. is prepared by adding microbial bacteria as filler to an adhesive consisting mainly of amino resin obtained by condensation reaction of amino compd. and formaldehyde, such as urea/formaldehyde or melamine/formaldehyde resin. The bacteria is added in an amount of 5-120pts. wt. as waste or dry bacteria per 100pts.wt. solids to the amino resin. The bacteria include bacillus (e.g. those of genus *Pseudomonas*), yeast (e.g. those of genus *Saccharomyces*) and preferred are those remaining after extraction of lipid-soluble effective ingredients with solvent.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 特許出願公開
⑪ 公開特許公報 (A) 昭58-198580

⑫ Int. Cl.³
C 09 J 3/16
C 08 L 61/26

識別記号 庁内整理番号
7102-4J
6946-4J

⑬ 公開 昭和58年(1983)11月18日
発明の数 1
審査請求 有

(全 5 頁)

⑭ 接着剤組成物

⑮ 特 願 昭57-82686
⑯ 出 願 昭57(1982)5月17日
⑰ 発明者 渡辺宣義

平塚市東八幡5丁目6番2号三
菱瓦斯化学株式会社高分子研究
所内

⑱ 発明者 花田信一

平塚市東八幡5丁目6番2号三
菱瓦斯化学株式会社高分子研究
所内
⑲ 出願人 三菱瓦斯化学株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目5
番2号

明細書

1. 発明の名称

接着剤組成物

2. 特許請求の範囲

アミノ系樹脂および充てん剤を含有する接着剤組成物において、充てん剤として微生物固体を含有させることを特徴とする接着剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は接着剤組成物に關し、さらに野原氏は、改良された等性を有するアミノ系樹脂を樹脂成分とする木材接着に好適な接着剤組成物に関する。

これらのアミノ系樹脂は接着剤として、特に木材用接着剤として合板、パーティクルボードあるいは集成木材などの製造に廣く使用されている。また、木材用接着剤としての等性の改良、就中、接着剤施工工程における作業性的改善、被接着体への浸透防止と接着力の向上および増量による接着剤消費の低減などのために一般には小麦粉、大豆粉、大麥粉、米粉および馬鈴薯でん粉などの穀類粉からびんでん粉などが充てん剤としてアミ

ノ系樹脂に添加配合される。これらの穀類粉、でん粉は安価としてもまた良質樹脂としても貴重であり、また、その価格も作柄によって影響を受け不安定であり工場原価として不適当である。さらに被接着体が特に高含水率であったり、あるいは分の多い材質の場合には一般的に多く使用されている小麦粉のみでは不十分で、小麦粉にさらば大豆たん白を主原料とする充てん剤を接着剤として併用することが行われているが、そのこれられる効果に比較して充てん剤価格が高すぎる等の欠点がある。

一方、合板およびパーティクルボードに代表される木材工業においては、東南アジア地区における良質木材資源の枯渇傾向さらには東南アジア各国における資源ナショナリズムの勃興により、以前の原木の入手が困難になりつつあり、カプール材为代表的される難接着性木材、あるいはやに分の多い針葉樹を中心とする北方材などの利用を図る必要があると共に、省エネルギーの面から乾燥の度合いを高め、含水率の高いままでの被接着材を強力

に接種するとの要請が高まりつつある。

近年抗生素質、脂溶性ビタミン、補酵素などとの原料として微生物團体が多量に使用されている。しかして、これらの脂溶性有効成分を簡単に抽出したのちの菌團体にはこれらの脂溶性有効成分は極少量含有されているにすぎず、多量の菌白質を含有しているにもかかわらず、この菌團体は有效地に利用されないで放置されているのが現状である。

本発明者等は、本件、調剤として有用で価格的にも不安定な大豆かん白などの栽培作物に由来する光てん剤代わりのアミノ系樹脂接種用光てん剤について研究をした結果、細胞膜が実質的に破壊されていない微生物團体がアミノ系樹脂接種用光てん剤として使用できるばかりではなく、さらに接種剤の耐水性向上、およびアミノ系樹脂接種剤の欠点である接種剤からのホルムアルデヒドの揮発量減少特に有効であることを見出した。本発明を完成了。

すなわち、本発明は、アミノ系樹脂および光て

ん剤を含有する接種剤製成物において、ホルムアルデヒドとして微生物團体を含有させることを特徴とする接種剤製成物である。

本発明でのアミノ系樹脂としては通常接種剤に使用されているものであればよく、たとえば尿素-チオカルバミルアルデヒド樹脂、尿素-メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂およびベンゾグアニミン-尿素-ホルムアルデヒド樹脂などのアミノ化合物とホルムアルデヒドとの組合反応によって製造される樹脂である。またはたとえばフェノール-尿素-ホルムアルデヒド樹脂、フェノール-メラミン-ホルムアルデヒド樹脂などのフェノール類とアミノ化合物を併用したホルムアルデヒドとの共結合樹脂も使用出来る。これらは単独または混合して使用することができる。さらに、これらのアミノ系樹脂に酢酸ビニル系樹脂エマルジョン、アクリル系樹脂エマルジョンなどの水系樹脂を併用することも出来る。

本発明において使用する微生物團体としては特

に制限はないが細菌、酵母、糸状菌および放線菌などの團体が使用される。これらの中で細菌が最も好ましい。またこれらの微生物團体は通常はメタノール、エタノール、その他アルコール類、メタノン、エタン、ブロバン、ヨーパラフィン、その他の炭化水素類、脂肪、その他の有機溶剤、麻酔薬、またはペルブ麻酔薬を主とする農業薬として培養して得られる團体である。これらの根拠のうち、メタノール、エタノールおよびヨーパラフィンを使用して培養した微生物團体が好ましい。

また微生物團体としては、脂溶性有効成分をたとえは、アセトン、ヨーハキサンおよびエタノールなどの溶媒で抽出した後の菌團体が好適に使用される。これはこの菌團体はその細胞膜が実質的に破壊されてはいるが、脂溶剤である脂溶性により細胞膜が変性されオキムアルデヒドが細胞膜を通してやすくなつたためと推察される。一方乾燥團体および乾燥團体のそれぞれをそのまま使用することもできる。乾燥團体は微生物第葉被を70～100℃で加熱殺菌したのち、浮心分離などの常

法により菌團体を無菌し、この菌團体をドライヤー、スプレードライヤーなどを使用して常法で乾燥して得られる。

本発明で使用される好適な微生物の代表例を挙げれば次の如くである。すなわち、細菌としてはショウードモナス属、メタノモナス属、パラコッカ属、メテロコッカス属、メテロモナス属などのグラム陰性菌または、ミクロコッカス属、フリオバクテリウム属、ミコバクテリウム属、カルジア属などのグラム陽性菌等が使用し得るが、特記しないアルデヒド樹脂揮発量減少効果の点でグラム陰性菌が好ましい。酵母としてはビテア属、ハンセンラ属、キャンディダ属、サッカロミセス属、トルコイジス属などする酵母である。また糸状菌としてはアズベルギルス属などする菌が挙げられる。

微生物團体の使用量には特に制限はないが、アミノ系樹脂固形分100重量部につき実用上、通常は菌團体または乾燥團体として120重量部以下、好ましくは5～120重量部、特に好ましく

は 10 ~ 80 重量部の割合とされる。

本発明では充てん剤の全量を微生物液体とすることができるが、その一部を小麦粉および大豆粉などの農作物由来する充てん剤に置き換えることができる。なお、農作物由来する充てん剤の使用量には特に制限はないが、実用上、通常は微生物液体の重量の 10 倍以下とされる。

本発明の接着剤組成物は比較的安価であり、接着強度および耐水性がともに大きく、ホルムアルデヒドの揮発量は著しく減少している。また、本発明での微生物液体は厚膜をどれより溶解力を順序的に破壊することなくそのまま使用できるからその製造においてエネルギーの節減が可能となる。

なお、本発明の接着剤組成物は木材接着用として好適に使用されるが、他の材料の接着用として使用することもできる。

次に試験例、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

以下の実施例において、微生物液体 [A] とは、メタノールを還元剤にしてメタノール変性糊樹脂

であるショードモナス メオリス BNK-1B4 (微研磨粉 2247 号) を溶かして得た培養液を 70 °C ~ 80 °C で 3 時間加熱殺菌した後、速やかに分離および乾燥処理して得た粉末状微生物液体である。微生物液体 [B] とは、微生物液体 [A] から耐熱性成分をアセトンで抽出 (25 °C × 24 時間) し不溶性を除去したものの粉末状微生物液体である。

本発明はこれらに限定されるものでは無い。

参考例 1

尿素-ホルムアルデヒド樹脂：尿素-ホルムアルデヒド樹脂は、以下の手順で合成したものを使用した。すなわち、攪拌均和器、かくはん装置、温度計を備えた四クロラスクロに 3.7% ホルマリン 1,000 gF、尿素 3.90 gF、およびヘキサミン 1.04 gF、ポリビニルアルコール (タラレ酸 PV-A-217) 7.5 gF を仕込んで 1.0% 苛性ソーダを添加して反応系の pH を 7.5 ~ 8.0 に調整した。かくはんしながら約 60 分かけて 80 °C まで昇温した後、30 分間反応を 80 °C ~ 85

°C で維持した。次いで 1.0% 酢酸を添加して反応系の pH を 5.0 に調整して、さらに 30 分間 80 °C ~ 85 °C で加熱を継続した後、加熱を止めた。1.0% 苛性ソーダを添加して反応物の pH を 7.0 ~ 7.5 に中和してさらに尿素 4.5 gF を加えて、かくはんしながら冷却して粘度 1.8 g/cm³ の未接觸尿素-ホルムアルデヒド樹脂 (固形分 51 wt%) を得た。

参考例 2

尿素-メラミン-ホルムアルデヒド樹脂：尿素-メラミン-ホルムアルデヒド樹脂は、以下の手順で合成したものを使用した。攪拌均和器、かくはん装置、温度計を備えた四クロラスクロに 3.7% ホルマリン 9.00 gF、尿素 3.35 gF、ヘキサミン 0.9 gF およびポリビニルアルコール (タラレ酸 PV-A-217) 1.2 gF を仕込みかくはんしながら約 60 分かけて 80 °C まで昇温した。反応系が 80 °C に達した点で 1.0% 酢酸を添加して反応系の pH を 5.0 に調整して 80 °C ~ 85 °C で 30 分間反応した後 1.0% 苛性ソーダを添加して

反応系の pH を 7.5 に調整した。次いで 3.7% ホルマリン 5.80 gF、メラミン 4.00 gF を加えてさらに 85 °C で 60 分間反応した後、再び 1.0% 苛性ソーダを添加して反応物の pH を 8.5 に調整した。反応物を室温まで冷却して、粘度 1.5 g/cm³ の未接觸尿素-メラミン-ホルムアルデヒド樹脂 (固形分 5.5 wt%) を得た。

参考例 3

参考例 1 に示した尿素-ホルムアルデヒド樹脂を用いて表-1 に示す糊液組成の接着剤組成物を調製した。糊液 N1 ~ N4 の接着剤組成物を用いて表-2 に示す合板作製条件でホワイトラフン 3 プライの合板を試作して日本農林規格 (告示第一第 383 号) に規定されている方法で常温接着強度、萬能水浸漬後接着強度木破率および日本農林規格 (告示第一第 1320 号) に規定されている方法 (デシケーター法を採用) で合板から放出されるホルムアルデヒド量を測定して表-3 に示す結果を得た。

表-1 脱葉一ホルムアルデヒド樹脂接着剤配合

| 糊液 % | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---------------------|-------|-----|------|------|
| 脱葉一ホルムアルデヒド樹脂 (重量比) | 250 | 250 | 250 | 250 |
| 尿素 | (%) | 23 | 23 | 23 |
| 小麥粉 (粉花) | (%) | 63 | 31.5 | 31.5 |
| 微生物團体 [A] | (%) | — | 31.5 | — |
| 微生物團体 [B] | (%) | — | — | 31.5 |
| 市販大豆たん白系完てん剤 | (%) | — | — | — |
| 水 | (%) | 34 | 34 | 34 |
| 20%強化アンセニウム水溶液 | (%) | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| せ | 糀 | 375 | 375 | 375 |
| 糊液の粘度 (25°C) | (ボイツ) | 1.6 | 1.2 | 8 |
| | | | | 9.7 |

表-2 合板の試作条件

| | | |
|--|---------------------------|--------------------------------------|
| 1. 基板 ホワイトラワン (表裏別-1, -2)・カーブル (表裏別-3) | 2. 横幅 1.7m / 1.7m / 1.7m | 3. ブライ (底し、カーブルの横幅はラワン/カーブル/ラワンとする。) |
| 1. 基板 含水量 8~9% | 2. 粘着剤充量 30% / 900 g | |
| 3. 施工機 10% / 15 分 | 4. 施工後の熟成時間 60分... (熱可塑性) | |
| 4. 施工機 120°C × 10% × 3分 | 5. 烘干機 | |

表-3 試作合板の性能 (接着強度、カルムアルデヒド放出量)

| 糊液 % | 糊液 | 5 | 6 | 7 | 8 | 引張強度 | | 充てん料の種類別 (重量比) | 充てん料の種類別 (重量比) | 充てん料の種類別 (重量比) | 充てん料の種類別 (重量比) |
|--------------------------|-------|-----|-------|-------|-------|-------------------|-----|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | | | | | | 1 | 2 | | | | |
| 尿素一メラミン一ホルムアルデヒド樹脂 (重量比) | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 5.0 | — | 小麥粉 (粉花) | (%) | 17.4 | 19.0 |
| 小麥粉 (粉花) | (%) | 50 | 25 | 25 | — | — | — | 微生物團体 [A] | (%) | 13.8 | 15.9 |
| 微生物團体 [A] | (%) | — | 25 | — | 50 | — | — | 微生物團体 [B] | (%) | — | — |
| 微生物團体 [B] | (%) | — | — | 25 | — | — | — | 水 | (%) | 1.5 | 1.5 |
| 20%強化アンセニウム水溶液 | (%) | 6.3 | 6.3 | 6.3 | 6.3 | — | — | 充てん料の種類別 (重量比) | (%) | 16.8 | 17.0 |
| 合 | 糀 | (%) | 321.3 | 321.3 | 321.3 | — | — | 充てん料の種類別 (重量比) | (%) | 16.5 | 14.3 |
| 糊液の粘度 (25°C) | (ボイツ) | 23 | 32 | 15 | 35 | (木漿) | (%) | 9.5 | 9.6 | 9.2 | 4.5 |
| | | | | | | 充てん料の種類別 (重量比) | (%) | 25 | 52 | 60 | 4.5 |
| | | | | | | 充てん料の種類別 (重量比) | (%) | 3.07 | 2.33 | 1.32 | 1.95 |

表-4 脱葉一メラミン一ホルムアルデヒド樹脂接着剤配合

小麥粉のみを充てん剤に用いた接着剤組成物と比較して微生物團体を充てん剤に用いた接着剤組成物の方が接着強度、木破壊率、およびホルムアルデヒド放出量のすべてにおいて優れている。特に微生物團体 [B] を用いた接着剤組成物の場合、合板のホルムアルデヒド放出量が著しく減少できることは、アミノ不飽和脂接着剤の欠点を改善する上で実用性が高いと考える。また市販の大日かん臼系完てん剤に比較しても優れている。

実験例 2

参考例 2 に示した尿素一メラミン一ホルムアルデヒド樹脂を用いて表-1に示す糊液組成の接着剤組成物を調製した。糊液組成 5 ~ 10 の接着剤組成物を用いて表-2 に示した合板作製条件でシリコナトラン3ブライの合板を試作して、接着強度を評価した。結果を表-3 に示す。小麥粉のみを充てん剤に用いた接着剤組成物に比較して、微生物團体を使用した接着剤組成物の方が常態、煮沸くりかえしテスト後共に高い接着強度が得られ、接着性能に優れている。

表-5 試作合板の性能(接着強度)

| 糊液 No. | 5 | 6 | 7 | 8 |
|--------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 光てん粉の種類別 (接着強度) | 小麦粉の水 糊液/糊液(B) 糊液(A) | 小麦粉の水 糊液/糊液(B) 糊液(A) | 小麦粉の水 糊液/糊液(B) 糊液(A) | 小麦粉の水 糊液/糊液(B) 糊液(A) |
| 常温 (%) | 16.3 | 16.8 | 17.5 | 17.6 |
| 温冷水浸漬後 (%) | 9.2 | 10.2 | 10.6 | 11.9 |

| 糊液 No. | 1 | 3 |
|--------------------|-------|-------------------|
| 光てん粉の種類別 (接着強度) | 小麦粉のみ | 小麦粉/高吸水性 糊液(A) |
| 常温 (%) | 13.1 | 14.8 |
| 温冷水浸漬後 (%) | 9.8 | 12.7 |

| 糊液 No. | 1 | 4 |
|--------------------|-------|-----------|
| 光てん粉の種類別 (接着強度) | 小麦粉のみ | 小麦粉/糊液(B) |
| 常温 (%) | 7.8 | 8.3 |
| 温冷水浸漬後 (%) | 1.9 | 3.1 |
| 被粘着材付着量 (mg/g) | 3.5 | 1.4 |

実施例 3

実施例 1 の表-1 に示した糊液 No. 1、No. 3 の接着剤を用いてカプール材单板をコア材に使用した合板を実施例 1 の表-2 の条件で試作した。接着性能の評価結果を表-6 に示す。微生物團体を併用した接着剤組成物(糊液 No. 3)は小麦粉のみを充てん剤とした接着剤組成物(糊液 No. 1)に比較して高い接着強度を示し、温冷水浸漬後強度も高い。また木破率の点でも優れている。

表-6 試作合板(カプール材)の性能(接着強度)

| 糊液 No. | 1 | 3 |
|--------------------|-------|-----------|
| 光てん粉の種類別 (接着強度) | 小麦粉のみ | 小麦粉/糊液(B) |
| 常温 (%) | 13.1 | 14.8 |
| 温冷水浸漬後 (%) | 9.8 | 12.7 |

| 糊液 No. | 1 | 3 |
|--------------------|-------|-----------|
| 光てん粉の種類別 (接着強度) | 小麦粉のみ | 小麦粉/糊液(B) |
| 常温 (%) | 7.8 | 8.3 |
| 温冷水浸漬後 (%) | 1.9 | 3.1 |
| 被粘着材付着量 (mg/g) | 3.5 | 1.4 |

実施例 4

実施例 1 の表-1 に示した糊液 No. 1、No. 3、No. 4 の接着剤組成物を用いて通常の合板製造において使用されている单板の含水率(6~10%)より高い含水率のホワイトラワン单板による合板を作った。

合板の試作は单板含水率が1.6~1.8%であることをのぞいて実施例 1 の表-2 に示す条件で行った。接着性能の評価結果を表-7 に示す。

微生物團体を併用した接着剤組成物(糊液 No. 3)は小麦粉のみを充てん剤に用いた接着剤組成物(糊液 No. 4)に比較して高い接着強度を示し、また温冷水浸漬後強度、木破率の点でも優れている。

表-7 高含水单板(ホワイトラワン)による試作合板の性能

| 糊液 No. | 1 | 3 | 4 |
|--------------------|-------|-----------|-----------|
| 光てん粉の種類別 (接着強度) | 小麦粉のみ | 小麦粉/糊液(B) | 小麦粉/糊液(B) |
| 常温 (%) | 13.6 | 16.2 | 14.9 |
| 温冷水浸漬後 (%) | 7.4 | 10.5 | 8.7 |

| 糊液 No. | 1 | 3 | 4 |
|--------------------|-------|-----------|-----------|
| 光てん粉の種類別 (接着強度) | 小麦粉のみ | 小麦粉/糊液(B) | 小麦粉/糊液(B) |
| 常温 (%) | 7.2 | 8.3 | 8.0 |
| 温冷水浸漬後 (%) | 3 | 2.5 | 1.0 |